

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-243627

⑤ Int. Cl.⁴C 08 J 7/00
H 01 L 21/90
H 05 K 3/18

識別記号

3 0 6

庁内整理番号

7206-4F
S-6708-5F
A-6736-5F

⑬ 公開 昭和62年(1987)10月24日

審査請求 有 発明の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 有機表面の粗面化方法

⑮ 特 願 昭62-43260

⑯ 出 願 昭62(1987)2月27日

優先権主張 ⑰ 1986年4月14日 ⑱ 米国(U S) ⑲ 851856

⑳ 発 明 者 キヤロル・ルース・ジ アメリカ合衆国ニューヨーク州ビンガムトン、ウエスト・
ヨーンズ ハムトン・ロード2129番地

㉑ 発 明 者 ロビン・アン・サスコ アメリカ合衆国ニューヨーク州オエゴ、ボックス401、ア
ール・デイ1番地

㉒ 出 願 人 インターナショナル アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州 アーモンク(番
ビジネス マシーンズ 地なし)
コーポレーション

㉓ 代 理 人 弁理士 岡田 次生 外1名

明 細 書

3. 発明の詳細な説明

1. 発明の名称 有機表面の粗面化方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 基板の有機表面を酸素を含むプラズマで処理することを含む、有機表面の粗面化方法。
- (2) 前記基板の有機表面を予めシリコンを含む物質で処理することを含む、特許請求の範囲第(1)項記載の方法。
- (3) 前記プラズマが、 CF_4 、 C_2F_6 、 CF_3Cl 、 SF_6 、 CCl_2F_2 及び NF_3 の中から選択されたフッ素化合物を約2乃至70モル%の量含む、特許請求の範囲第(1)項又は第(2)項記載の方法。
- (4) 前記シリコンを含む物質で処理することにより、前記基板の有機表面が少なくとも約0.5原子量%のシリコンを含む、特許請求の範囲第(2)項記載の方法。

A. 産業上の利用分野

本発明は、表面を粗面化して他の有機表面およびその上に被覆された金属に対する接着力を改善するために、酸素を含むプラズマで、シリコンによつて改変された有機表面を処理することに関するものである。

B. 従来技術

工業の応用分野では、有機表面を顕微鏡レベルで均一に粗面化することが望ましい場合がしばしばある。

とくに、コンピューター工業で、チップと呼ばれる情報処理デバイスを実装するための第1レベルおよび第2レベルのパッケージを製造する際に、かかる粗面化が望ましい。

かかる製造の際には、銅を有機表面に容易にはずれないように貼りつけることが望ましい場合がしばしばある。有機表面を粗面化すると、金属の

接着力が増すことが知られている。銅の付着力を改善するため、有機表面の均一な粗面化を伴う様々な工業的方法が開発されている。大部分のかかる方法はうまく働らくが、何らかの問題や欠点を伴っており、その克服が求められている。

C. 発明が解決しようとする問題点

先行技術の一方法では、有機表面に銅の犠牲層を貼りつけ、次にそれを剥がして、有機表面の幾何形状を、平滑度が減つてめつき浴から銅の無電解めつきを受け入れやすくなるように改善させている。この方法はうまく働き、広く使用されている。しかし、この方法は、高価な銅を大量に消費するという欠点がある。

やはり広く使われている別の先行技術の方法では、銅を付着する前に、有機表面に薄いクロム層を付着させる。この方法がどのようにして有機表面に対する銅の接着力を高める働きをするのかは完全にはわかっていないが、クロムが有機表面と化学的に反応し、または静電的に有機表面に付着

するものと考えられている。クロムは高価な金属であり、また有機材料に対する銅の接着力を高めるためにクロムを使うと、パッケージ工程が1ステップ増える。クロムの電気抵抗率がかなり大きいので、多くの用途ではその使用が望ましくないと思われる。クロムは、通常スパッタ法または蒸着法で付着されるが、それが好都合なのは通常、プリント回路板よりもサイズが小さな構造の場合だけである。

サンドブラスト処理は、後で金属を付着するために、または第2の有機材料に貼りつけるために、有機表面を粗面化するのに先行技術で使われているもう1つの方法である。有機積層構造中の少なくとも1層の表面を粗面化すると、粗面化された表面とそれに隣接する層との間の接着力が向上することが知られている。サンドブラスト処理は、有機表面を均一に粗面化するには効果があり得るが、ときには処理すべき表面の微細形状を破壊する恐れがあり、また割れ目や穴の深くまでは浸透しない。

コンピュータ工業では、第1レベルおよび第2レベルのパッケージを製造する際に、プリント回路板などの有機構造体中に穴あけまたはエッチされた、普通“スルー・ホール”や“グアايا”と呼ばれる穴や内部結線の壁面をめつきする必要のある場合がしばしばある。穴あけすると、回路板の有機材料が汚れ、またそれが信号平面、電力平面、接地平面など、後でスルー・ホールの壁面に金属層をめつきして接続を設けるために露出したままにしておくことが望ましい電氣的相互接続面即ちインタープレーン(interplane)がそれで覆われてしまい、グアاياやスルー・ホールの汚染除去が必要になる。従来、汚染除去は、サンドブラスト処理、化学的処理、プラズマ処理およびそれらの組合せによつて行なわれてきた。しかし、サンドブラスト処理で効果的に汚染除去を行なうのは難かしく、アスペクト比の大きなスルー・ホールではとくに効果がない。塩酸やメチルカルビトールなどの物質、あるいはクロム酸、硫酸およびn-メチルピロリジノンを使つた穿孔壁

面の液体による汚染除去は効果がある。かかる薬品を使うと、壁面が汚染除去され、後で金属を無電解めつきするのに十分な程度に粗面化される。しかし、これらの液体は、ときに有機材料をエッチしすぎてインタープレーンをアンダーカットしたり、またときに作業員の安全と環境保護の点から望ましくないことがあり、付着された金属の腐食や移動に関して潜在的に信頼性の点で問題があるという欠点がある。

プラズマ処理による穿孔スルー・ホールの汚染除去が試みられ、効果のあることが判明している。しかし、プラズマによる汚染除去は、穴の壁面の有機材料の表面が非常に平滑になるので、後の金属の無電解めつきが非常に難かしくなり、かかる付着の前に表面を粗面化する必要がある。

1983年10月に米国電気化学会のプラズマ・シンポジウムの議事録の一部として、エポキシ樹脂の表面を粗面化する方法を記載した、R.H.ウィーター(Wheater)等の論文が発表された。この方法では、エポキシ樹脂を二酸化シリコン粒

子で充填し、 O_2/CF_4 プラズマにさらした。樹脂表面の二酸化シリコン粒子は、酸素を含むプラズマの影響を受けなかつたが、その間にあつたエポキシ樹脂は除去され、表面が粗面化された。未処理のエポキシと銅に対する接着力の増大が認められた。しかし、エポキシ中の二酸化シリコン粒子が、強度、加工性、レオロジーといったその諸特性を変化させた。このことは、とくに基板や半導体など、第1レベルの電子パッケージを製造する際には望ましくない。

D. 問題点を解決するための手段

本発明の目的は、先行技術の欠点を克服すること、即ち、実質上有機性の表面を均一に粗面化することである。

本発明により、実質上有機性表面とその表面に被覆される金属層の間の接着力を高めることができる。

また、本発明により、基本的に有機物である積層表面間の接着力を高めることができる。

び(b)処理した表面を酸素を含むプラズマにさらすことの連続する各ステップを含んでいる。

本発明の第3の態様は、有機表面にシリコンで改変した表面を貼りつける方法の改良に関するもので、この方法は表面を加圧接触にかけることを含んでおり、その改良はシリコンで改変した表面を加圧接触にかける前に酸素を含むプラズマにさらし、それによつてシリコンで改変した表面と有機表面の間の接着力を高めることを含んでいる。

本発明の第4の態様は、第1の有機表面を第2の有機表面に貼りつける方法の改良に関するもので、この方法は前記第1の表面と第2の表面を加圧接触させることを含んでおり、その改良は(a)前記第1の有機表面と第2の有機表面の少なくとも一方をシリコンを含む物質で処理すること、および(b)処理した表面を酸素を含むプラズマにさらし、それによつて前記第1の表面と第2の表面の間の接着力を高めることの連続する各ステップを含んでいる。

本発明の第5の態様は、有機表面を金属で被覆

さらに、本発明により、層間の接着力が大きな成層構造を提供することができる。

本発明では、シリコンで改変した表面を、酸素を含むプラズマで処理して粗面化する。必要な場合、プラズマ処理の前にシリコンを含む物質で処理して、有機表面をシリコンで改変する。粗面化された表面は、他の有機表面および付着された金属に対する接着力が向上する。接着力の向上をもたらし、有機表面を積層する方法および有機表面に金属を付着させる方法の改良が提供される。また有機層間または金属と有機表面の間の接着力が向上した、積層有機層または有機表面に付着された金属を含む構造も提供される。

本発明の1つの態様は、シリコンで改変した有機表面を粗面化する方法に関するもので、この方法は表面を酸素を含むプラズマにさらすことを含んでいる。

本発明の第2の態様は、実質上有機性の表面を改変する方法に関するもので、この方法は(a)有機表面をシリコンを含む物質で処理すること、および

する方法の改良に関するもので、この方法は有機表面上に金属を付着させることを含んでおり、その改良は、付着を行なう前に(a)有機表面をシリコンを含む物質で処理すること、および(b)処理した表面を酸素を含むプラズマにさらし、それによつて有機表面と付着された金属の間の接着力を高めることの連続する各ステップを含んでいる。

本発明の第6の態様は、シリコンで改変した有機表面を金属で被覆する方法の改良に関するもので、この方法は金属を含む浴から前記の有機表面上に金属層を無電解めつきすることを含んでおり、その改良は、金属の無電解めつきを行なう前に、シリコンで改変された表面を酸素を含むプラズマにさらし、それによつてシリコンで改変された表面と無電解めつきされた金属の間の接着力を高めることを含んでいる。

本発明はまた、有機層が本明細書に記載する本発明の方法で処理された、または有機層がシリコンで改変された有機材料を含み、かつ本発明の方法で処理された、有機層上に有機材料または金属

が被覆されている成層構造をも対象とする。

E. 実施例

本発明は、シリコンで改変された表面を酸素を含むプラズマにさらすと、その表面が均一に粗面化されて、有機表面および被覆された金属に対する接着力が向上することの発見にもとづくものである。

本発明では、有用な有機表面とは、酸素を含むプラズマの作用によつて影響を受けるのに充分量の有機物質を含む表面をいう。コンピュータ工業で第1レベルおよび第2レベルのパッケージを製造する際に通常使用される樹脂が、かかる樹脂の例である。もちろん、樹脂技術の当業者にとつては、他の多数の有用な樹脂は容易に自明となるはずである。かかる有用な樹脂の例は、ビスフェノールA/エピクロロヒドリン樹脂、エポキシ樹脂、ノボラック樹脂およびポリイミドである。これらの樹脂を改変して、特別の特性を持たせることができる。たとえば、シリル化(silylate)

と、粗面化の均一さや深さはそれ以上改善されない。したがつて、有機表面をシリコンを含む物質で、表面のシリコン含有量が約5〜25原子量%になるように処理することが好ましい。

本発明の方法によつて粗面化できる有機樹脂には、シリコンを含む部分を有するポリマーからできているものがある。表面処理した樹脂の場合と同じく、シリコンを含むポリマーからできている樹脂も、酸素を含む励起ガスに対して約5〜25原子量%のシリコンを呈示する場合に最もよく粗面化され得る。もつとも、実質上どれだけのシリコンを呈示する場合でも、ある程度は粗面化される。

シリコンで改変した表面を、励起状態の、すなわちプラズマ状態または反応性イオン・エッチ(RIE)状態の酸素を含むガスにさらす。かかる励起されたガスは、プラズマ状態のものでR I E状態のもので、"プラズマ"と呼ばれることが多く、本明細書の他の個所で"プラズマ"の語を使う場合は、その意味を含むものとする。表面

したり、光開始剤(photoinitiator)を加えたりすることができる。

シリル化ポリマーを含まない樹脂は、本発明の方法の第1ステップとして、シリコンで表面を改変しなければならない。かかる改変は、シリコンを含む液体の蒸気によって表面をさらして、少なくとも若干のシリコンを表面に付着または吸収させることにより、実施できる。シリコンを含む物質を表面に付着させるための有用な方法は、スピン・コーティング、ディップ・コーティング、および蒸気接触によるものであるが、それらは周知の手法である。

シリコンで改変した有機表面は、酸素を含む励起ガスに実質上どれだけのシリコンを呈示するものでも、粗面化されることが判明している。しかし、表面のシリコン含有量が約5原子量%を下回ると、粗面化が弱くなつたり不規則になつたりすることがある。有機表面のシリコン含有量が約5原子量%を越えると、かなりよい結果が得られる。表面のシリコン含有量が約25原子量%を越える

処理に使用する圧力、ガス流量および電力は、本方法の実施にとつて重要ではない。ただし、ガスの酸素含有量は重要である。すべて酸素だけのプラズマは、粗面化の進行が遅いものの、本発明で効果を示すことが判明している。また、酸素含有量が約30モル%を下回つた場合、粗面化は起こらないことも判明している。(通常のプラズマ発生装置のガス圧では、モル%と体積%はほぼ同じ値になる)。

プラズマは、酸素以外のガスを含んでいてもよい。通常、他のガスは、フッ素化合物、たとえば CF_4 、 C_2F_6 、 CF_3Cl 、 SF_6 、 CCl_2F_2 、 NF_3 などである。これらのフッ素化合物は、本発明のプラズマ中に約2〜70モル%の量だけ存在するのが普通である。プラズマ中に CF_4 がわずかに2モル%存在するだけで、表面の粗面化の速度が増し、また CF_4 濃度が約70モル%をかなり越えると、プラズマが表面からシリコン体をエッチし始めることが判明している。プラズマ中のフッ素化合物ガスの濃度が好ましい約30モル%のとき、

動作速度が最適になる。

CF_4 は、入手しやすく、扱いやすく、大部分の有機基板および後で基板上に付着する金属との化学的融和性があるため、好ましいフッ素化合物ガスである。

本発明の機構は、完全にはわかっていない。酸素を含むプラズマが樹脂表面のシリコン体(silicon entity)を二酸化シリコンに変換し、同時にシリコン体の間にある有機物質をエッチするものと考えられている。

後のステップで、プラズマ処理した表面を、 CF_4 などのフッ素化合物を70%モル以上含む励起ガスにさらして、表面上の二酸化シリコン材料を除去し、シリコン材料を含む粗面化された有機表面を得ることもできる。

無電解めつき(続いて電解めつきを行なうものでも行なわないものでもよい)、スパッタリング、蒸着など既知のいずれかの方法を用いて有機表面を積層する際、本発明は、積層表面間の接着力を高めるのに役立つ。積層有機表面間の接着力は、

らす。

かかる処理の後、部材1と2を加圧下で貼り合わせて、第1図に示す構造を形成する。この構造は、界面3での前記部材1と2の間の接着力が高まっている。

有機部材1が既にシリコンで改善された物質ではない場合、前述のようにその表面が粗面化の間酸素を含むプラズマにシリコン体を呈示するように、その部材をシリコン材料で表面処理する。シリコン処理および酸素を含むプラズマによる処理の後、部材1と2を加圧下で貼り合わせて、第1図に示す構造を形成する。この構造は、界面3での前記部材間の接着力が高まっている。

第1図の構造は、工業の応用分野で多数の用途がある。これは、有機表面の積層体を使用し、かつかかる積層体の層間の接着力が重要である、情報処理装置用パッケージの製造にとくに有用なことが判明している。

具体的に第2図を参照すると、めつきしたスルー・ホール6とプリント回路線7を含むプリント

一方の有機表面に本発明の方法を施した後、約5倍に高まることが判明している。

無電解めつき(続いて電解めつきを行なうものでも行なわないものでもよい)、スパッタリング、蒸着など既知のいずれかの方法によつて有機表面上に金属を被覆する際、本発明は、被覆される金属と有機基板の間の接着力を高めるのに役立つ。金属を被覆する前に有機基板を本発明の方法で処理すると、接着力が3倍以上に高まることが観察されている。

具体的に第1図を参照すると、界面3で層状に接触する有機部材1と2を含む構造が、断面透視図として示してある。有機部材1と2は、上述のような有用な有機材料でできている。部材1と2の少なくとも一方の界面が、本発明の方法に従つて処理される。

有機部材1がシリコンで改善された物質、たとえばシリル化ビスフェノールA/クロロヒドリン樹脂の場合、部材1の部材2と層状に接触する側の表面を、上述のように酸素を含むプラズマにさ

回路板5の一部分が断面透視図として示してある。プリント回路線7とめつきされたスルー・ホール6を支持する有機基板8は、金属のプリント回路線7および金属めつき11と有機基板8との間の接着力を高めるため、上記のような本発明の方法によつて、プリント回路線7を支持する表面9とめつきされたスルー・ホール6内のめつき11を支持する表面10が処理される。

第1図の部材1の場合と同様に、有機基板8がシリル化された有機物質でできている場合、めつき11とプリント回路線7を付着する前に、基板表面を酸素を含むプラズマにさらす。ただし、有機基板が既にシリル化されているのでない場合は、プラズマ処理の前に、シリコンを含む物質で基板を表面処理する。

F. 発明の効果

下記の例によつて、本発明の様々な態様を明らかにし例示する。ただし、それらの例は本発明の範囲を限定するものではない。

例 1

ユニオン・カーバイド社からPKHHの商品名で市販されている、1反復単位当たり平均1個の水酸基を有する、高分子のビスフェノールA/エピクロロヒドリン($n=100$)樹脂の15重量%溶液を、ジオキサン溶媒と混ぜ、2枚のガラス製スライドにスピン・コートした。コートしたスライドを100℃で5分間加熱して、溶媒を除去した。

樹脂で被覆したスライドのうち1枚を、次にヘキサメチルジシラン(HMDS)に浸漬して、デイツプ・コートした。過剰のHMDSをスピン・オフし、その後、樹脂で被覆されシランで処理されたスライドを100℃で10分間加熱して、痕跡量の溶媒を飛ばした。

シランで処理したスライドとシラン未処理のスライドを、各スライドの半分がプラズマにさらされ、半分がさらされないように、改良型テガル(Tegal)プラズマ・エッチャに入れた。20標準 $\text{cm}^3/\text{分}$ (sccm)の酸素を使つて、電力密度0.

43ワット/ cm^2 で、サンプルをそれぞれ反応イオン・エッチ(RIE)方式で20分間プラズマ・エッチした。

エッチングの後、プロフィロメータ(profilometry)と走査型電子顕微鏡を使つて、各スライドのプラズマで処理した部分とプラズマ未処理の部分を検査した。シランで処理したスライドのプラズマ処理部分は、シラン未処理のスライドのプラズマ処理部分よりも粗面度が高く、また両方のスライドのプラズマ未処理部分よりも粗面度が高かつた。プロフィロメータ測定では、プラズマ処理後に、シラン未処理の表面で R_a が1.0 μm (40マイクロインチ)、シラン処理表面で R_a が2.9 μm (114マイクロインチ)であることが示された。

粗面化は、ほぼ均一であるように見えた。15°の観測角度でも粗面化が観測できたものの、走査型電子顕微鏡で角度が60°のとき、粗面化が最もよく観察された。

例 2

ジオキサン溶媒35部とジグライム溶媒22部中で混ぜて、樹脂処方を調製した。

この樹脂処方を2枚のガラス製スライドにスピン・コートし、200℃で3時間硬化させて、 T_g 120℃および有機溶媒を通さない状態にした。

2枚のスライドのうち1枚を、例2の手順に従つてHMDS中でデイツプ・コートし、乾燥した。両方のスライドを酸素プラズマにさらし、続いて例1の手順に従つて検査した。

プラズマ処理したシラン処理表面では、他の表面に比べて著しい均一な粗面化が観察された。

例 5

官能性水酸基を有するポリイミドをジグライムで4倍に希釈し、2枚のガラス製スライドにスピン・コートしてから、130℃で30分間、続いて275℃で30分間の2段階硬化を行なつた。

スライドのうち1枚を、例1の手順に従つて、HMDSでデイツプ・コートし乾燥した。両方のスライドを酸素プラズマにさらし、続いて例1の手順に従つて検査した。

ジグライム(diglyme)溶媒とテトラヒドロフラン溶媒を使つて、例1の手順を繰り返したが、結果にはつきりした変化はなかつた。

例 3

水酸基をシランで置換してシリル化した、高分子のシリル化ビスフェノールA/エピクロロヒドリン($n=100$)樹脂の4.5%ジオキサン溶液を調製し、ガラス製スライドにスピン・コートした。スライドを短時間加熱して、痕跡量の溶媒を除去した。

例1の手順に従つて、スライドをプラズマ処理にかけ、続いて検査した。スライドのプラズマ処理区域に、均一な表面の粗面化が観察された。

例 4

ダウ・ケミカル社から市販されているビスフェノールAエポキシ樹脂($n=10\sim13$)のジグリシジルエーテルであるDER667を8部と、ダウ・ケミカル社から市販されているビスフェノールAエポキシ樹脂($n=0$)であるDER332を2部と、4-アミノフェニルスルホン1部を、

プラズマ処理したシラン処理表面では、他の表面に比べて著しい均一な粗面化が観察された。

例 6

シツブレ社から商品名 A Z 1 3 5 0 J で市販されている、ノボラック樹脂を主成分とする標準のポジティブ・フォトレジストを3枚のガラス板にスピン・コートし、80℃で30分間硬化させた。

スライドのうち1枚を、温度25℃で一般式 $C_6H_5(CO)Si(CH_3)_3$ で表わされる感光性有機シリコン錯体の蒸気雰囲気中にさらした。

2枚目のスライドを、PSK中で1分間デイツプ・コートし、100℃で10分間加熱してPSKを乾燥させた。

3枚のスライドすべてを、化学線のフラッド露出にかけ、続いて酸素プラズマで処理し、次に例1の手順に従って粗面度を検査した。

蒸気処理したスライドとデイツプ・コートしたスライドのプラズマ処理部分では、著しい粗面化が観察された。

配置された2個のホイールの1つずつに、積層体の各層を取りつけた。積層体を引っ張ってホイール間のニップ中を通し、ニップを出たとき引き離した。Instronゲージなどホイールに接続された張力測定装置で、積層体がニップの所で分離するときの力を測定した。積層体を分離させるのに必要な力は、 0.74 Kg/cm^2 (10.5ポンド/インチ)より大きかった。

例 8

例1のようにして、ビスフェノールA/エピクロヒドリン樹脂を調製し、デイツプ・コーティングでHDM Sで処理し、例7の手順に従って試験し、ほぼ同様の結果を得た。

例 9

ノボラック樹脂を調製し、例6と同様にシラン蒸気で処理してから、例7の手順に従って試験し、ほぼ同様の結果を得た。

例 10

積層体を調製し、樹脂層を積層する前にプラズマ処理にかけなかつたこと以外は例7と同様にし

例 7

樹脂混合物を銅(1.7ミル即ち0.043mm)シート(5.08cm×30.48cm(2インチ×12インチ))のストリップ上に硬化させた以外は例3と同様にして、シリル化ビスフェノールA/エピクロヒドリン樹脂のサンプルを調製した。硬化した樹脂のストリップ全体をガス組成が O_2 62%と CF_4 38%、電力密度約0.05ワット/cm²、圧力250ミリのプラズマに5.3分間さらした。その後、ほぼ均一な粗面化が観察された。

次に後のテストの際に分離しやすくするため、一端でストリップの間にマイラー・スリップ・シートを入れて、ストリップを加圧下で同じ寸法の硬化エポキシ樹脂ストリップに貼り合わせた。温度175℃で35.2Kg/cm²(500ポンド/平方インチ)の圧力を80分間かけ、続いて35分間冷却した。積層中、構造に対して2.11Kg/cm²(30ポンド/平方インチ)の真空をかけた。

積層体を“ワゴン・ホイール”引離し試験にかけ、ほぼ接触しながら反射方向に回転するように

て試験した。積層体を分離するのに必要な力は、約0.088Kg/cm²(約1.25ポンド/インチ)であつた。

例 11

積層体を調製し、積層する前に樹脂をから焼きして揮発性物質を除去したこと以外は例10と同様にして試験した。積層体を分離するのに必要な力は、約0.14Kg/cm²(約2ポンド/インチ)であつた。

例 12

シリコン濃度が約0.5、1、5、10、15、20、25および40原子量%の一連の樹脂を作るため、官能性水酸基をもつエポキシおよび官能性水酸基をもつノボラックを様々な量のシリル化剤と反応させて、シリコンを含む有機樹脂を調製した。計算した原子量%を赤外分光法で確認した。スピン・コーティングによつて樹脂をガラス製スライドに被覆し、十分に乾燥させて痕跡量の溶媒を飛ばした。

コートしたスライドは、平面の平滑度を検査し、

次に圧力約160ミリトル、平均電力約0.86ワット/cm、ガス流量約20 sccmで酸素プラズマに約5分間さらした。スライド表面で2回目の検査を行ない、粗面度が上昇しているかどうか調べた。

プラズマ処理の前後の表面の走査型電子顕微鏡検査から、あらゆるシリコン濃度で、サンプル表面の機械的粗面化が行なわれたことがわかった。シリコンを5原子量%未満しか含まないサンプルの粗面化は弱いことがあり、シリコンを25原子量%以上含むサンプルの粗面化は、程度の増加をみながった。

例13

ガラス布を含む第1の基板に、直径0.46mm(18ミル)の穴のパターンをあけた。続いてPd/Si シードで穴をシードし、銅を厚さ約0.025mm(約1ミル)まで無電解めつきした。

同様の第2の基板に、同様の穴のパターンをあけた。ただし、穴を清浄化した後シーディングの前に、HMDS中でデイツブ・コートし、乾燥し、

で分析して、シリコン化合物の存在を確認した。

次に粗面化した表面を、電力約0.05ワット/cm、CF₄ 85% / O₂ 15%でプラズマに約30分間さらし、粗面度とシリコン含有量を再度検査した。平均粗面度はほぼ同じままであることが判明したが、痕跡量のシリコンのほぼすべてが表面から除去されていた。

樹脂技術の当業者なら、上記の例を読めば、シリコンを含む表面またはシリコンで処理した表面をプラズマで処理すると、かかる表面が粗面化によつて改変されること、かかる処理が広範囲の有機表面と一緒に使用するのに適していること、プラズマまたはRIEを使うとかかる処理の効果があること、かかる処理は積層する前に行なうと有機表面間の接着力が高まり、また有機表面に金属をめつきする前に行なうと金属と有機表面の間の接着力が高まることは自明のほうである。また、かかる当業者には、処理すべき表面にシリコンを化学的に導入し、または液状または蒸気の形のシリコンを含む物質に表面をさらすことによつて、

CF₄ 含有量が約2原子量%、平均電力約0.07ワット/cmでO₂ / CF₂ プラズマで約30分間処理した。プラズマ処理の後、第2の基板を第1の基板と同様にシードし、無電解めつきした。

両方の基板をめつきスルー・ホール(PTH)接着力試験にかけ、めつきしたスルー・ホールを長手方向に切断し金属が分離点で樹脂に対して垂直になるようにして金属の内部被覆を裏打ちの樹脂から引き剥がし、引き剥がしに要する力を金属に取りつけたInstronゲージで測定した。

第1の基板では、めつきしたスルー・ホール内の金属被覆を周囲の樹脂から分離するのに必要な平均の力は76g/mmであつた。第2の基板では、必要な平均の力が243g/mmであつた。

例14

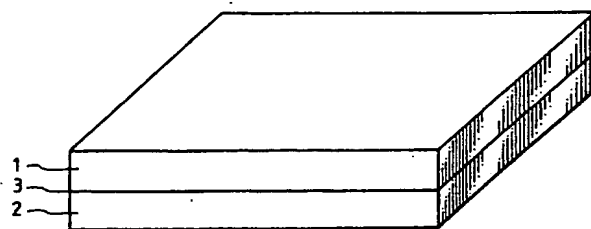
表面のシリコン含有量が約10原子量%である、例12と同様にして調製した樹脂で被覆したスライドを、酸素を含むプラズマにさらし、プロフィロメータと走査型電子顕微鏡で検査して、表面の粗面化を確認した。粗面化した表面を赤外分析法

表面をプラズマ処理に備えて調製できることも自明のほうである。さらに、かかる当業者には、本発明を実際する際に酸素を含む他のプラズマが役立つこと、および例に示したものの以外の様々な構造が本発明の範囲内に含まれることも自明のほうである。

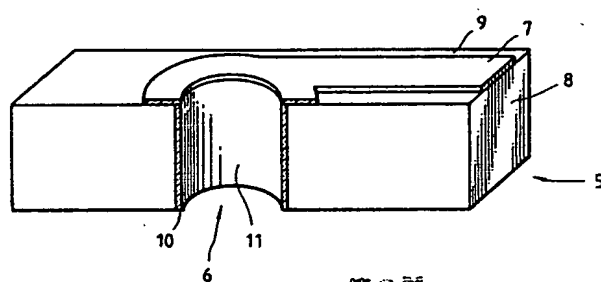
以上、当業者が本発明を行ない、使用し、本発明を実施する最良の方式を知り、また本発明を他の発明および従来技術から区別することができるだけの充分な明瞭さと簡潔さで上記の教示および添付の図面において、本発明を開示した。本発明の様々な変形と明白な改造が容易に思い浮かぶはずであるが、それらは特許請求の範囲に記載したとき本発明の範囲に含まれるものとする。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、層間の接着力が改善された有機材料の積層体を示す図、第2図は、有機基板に被覆され、基板に対する接着力が改善された金属を示す図である。



第1図



第2図